



TITLE:

堆積物中モリブデンおよびタング
ステン安定同位体比分析法の開発
と日本海の古海洋研究への応用(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

辻阪, 誠

CITATION:

辻阪, 誠. 堆積物中モリブデンおよびタングステン安定同位体比分析法
の開発と日本海の古海洋研究への応用. 京都大学, 2020, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2020-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22273>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要旨は2020-06-
23に公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏 名	辻 阪 誠
論文題目	堆積物中モリブデンおよびタングステン安定同位体比分析法の開発と日本海の古海洋研究への応用		
(論文内容の要旨)			
<p>辻阪誠君は、地質試料中のモリブデン (Mo) とタングステン (W) の濃度および安定同位体比の分析法を開発し、さまざまな標準試料の分析を行った。また、北海道岩内沖で採取された日本海中層海底堆積物コア試料に本分析法を応用し、Mo と W の濃度および同位体比の深度分布に基づいて、過去 47000 年の日本海古海洋環境の推定を行った。</p> <p>マイクロウェーブ分解装置を用いる地質試料の分解、キレート樹脂 NOBIAS Chelate PA1 と陰イオン交換樹脂 AG1-X8 を用いる化学分離、および多重検出器型 ICP 質量分析計を用いる同位体比測定を最適化し、地質試料中の Mo と W の濃度および安定同位体比の分析法を確立した。特に、分離原理の異なる 2 種類の樹脂を用いることにより、同位体比測定に対する干渉が無視できるレベルまで共存元素を除去することができた。また、定量的な回収率 (Mo: 98 ± 7%、W: 102 ± 7%) と低い操作ブランク (Mo: 0.46 ± 0.52 ng、W: 0.90 ± 0.27 ng) を達成した。本法は、少量の地質試料を用いて Mo と W の濃度と同位体比を測定することを初めて可能にした。</p> <p>本分析法の精度と確度を検証するために、火成岩、堆積岩、堆積物など 12 種類の標準試料の Mo と W の濃度および安定同位体比を測定し、先行研究の結果と比較した。本研究の測定値は、概ね先行研究の値と一致した。また、本研究による Mo 同位体比 (δ⁹⁸Mo) と W 同位体比 (δ¹⁸⁶W) の再現性はそれぞれ 0.01~0.10‰ と 0.01~0.05‰であった。本法は Mo と W の濃度と同位体比を従来法に匹敵する精確さで決定できることが確かめられた。</p> <p>本研究では、北海道岩内沖で採取された日本海中層堆積物IWANAI No. 3コア (43°22'36.0"N, 140°04'10.0"E ; 水深 900 m) 中のMoとWの濃度および安定同位体比、ならびにその他の元素濃度の深度分布をあきらかにし、これらの結果に基づいて47千年前 (ka) 以降の日本海の環境変動を推定した。Mo濃度およびMo/W濃度比の深度分布は、10.5 ka、14.5~21 ka (最終氷期極大期)、31 ka、45 kaにピークを示した。これらの時代にこの測点は、底層海水中もしくは海底下の間隙水中にH₂Sが存在する還元環境であったと考えられた。しかし、堆積物中δ⁹⁸Moは海水中の値より有意に低かったため、H₂S濃度は11 μmol/kg以下であったと推定できる。W濃度は変動が小さかったが、そのベースライン値は15 kaで有意に低くなった。このシフトは、先行研究で報告された日本海海水の塩分・温度の変化と調和していた。一方、δ¹⁸⁶WはIWANAI No. 3コア全体でほぼ一定であり、Wの供給源および除去源に大きな変化がなかったことを示した。日本海の異なる地点で採取された堆積物コア中のMo濃度の深度分布はこれまでも報告されていた。本研究は、Mo濃度に加えてMo同位体比およびW濃度・同位体比を初めて測定し、日本海中層海底の環境変動について、より詳しい半定量的制約を実現した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

海底堆積物中の元素濃度と安定同位体比は、堆積物が堆積した時代の海洋環境を反映するため、古海洋研究の重要な手がかり（プロキシ）となる。6 族元素のモリブデン（Mo）は酸化的な海水には MoO_4^{2-} としてよく溶けるが、 H_2S が存在する還元的な海水ではチオモリブデン酸を生成し、堆積物へ吸着・除去される。Mo 安定同位体比（ $\delta^{98}\text{Mo}$ ）は酸化堆積物中では 1‰以下であるが、強還元的堆積物中では海水の値である 2.4‰に近づく。そのため、堆積物中 Mo の濃度と同位体比は酸化還元プロキシとしてたいへん有用であり、広く研究されてきた。一方、同じ 6 族元素であるタングステン（W）は酸化海水では Mo の約 2000 分の 1 という低濃度だが、還元的環境では Mo に比べて海水から除去されにくく、海底高温熱水に高度に濃縮される。また、W 安定同位体比（ $\delta^{186}\text{W}$ ）もさまざまな反応に伴って変動する。しかし、これまで W の濃度と安定同位体比を古海洋プロキシに用いる研究はほとんどなかった。

辻阪誠君は、少量の地質試料を用いて Mo と W の濃度と同位体比を測定できれば、Mo/W 濃度比が新しい酸化還元プロキシに、W 同位体比が新しい物質供給プロキシになると考えた。

本論文の第1章は分析法の開発について述べている。MoとWの同位体比を精密に測定するためには、測定に先立ってMoとWを定量的に捕集しつつ共存元素を効果的に除去するという難しい化学分離が必要である。キレート樹脂による固相抽出と陰イオン交換樹脂によるクロマトグラフィーを用いることで、この分離を実現した。この方法論は、今後他の元素にも拡張される可能性を秘めている。

第2章は、開発した分析法を用いて、火成岩、堆積岩、堆積物など12種類の標準試料のMoとWの濃度および安定同位体比を測定した結果を述べている。本研究の測定結果は文献の結果とおおむね一致しており、分析法の精確さが確認できた。さまざまな標準試料のデータを取りまとめた本章の結果は、今後の研究者が分析法の精確さを評価し、分析データの一貫性を確かめるために有用である。

第3章は、日本海中層堆積物コア試料の分析結果とそれに基づく過去47000年の日本海古海洋環境の推定について述べている。一つの堆積物コアでMoとWの濃度および安定同位体比の詳しい深度分布があきらかにされたのはこれが初めての例である。従来の研究では、堆積物層の外観やMoなどの元素濃度に基づいて、日本海の深層海水では H_2S が存在する還元的環境が繰り返し現れたと考えられていた。しかし、本論文ではWの挙動がMoと大きく異なること、 $\delta^{98}\text{Mo}$ が海水の値より1‰以上低いことから、日本海の深層は酸素が枯渇していたとしても、現在の黒海深層のような強い還元状態ではなかったことをあきらかにした。この結果は日本海の古海洋研究にとって重要であるのみならず、MoとWの濃度および安定同位体比の組み合わせが古海洋研究に有用であることを示すものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年1月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。